

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/074611 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 67/02, 津市 園山2-1 5 B 4-1 2 Shiga (JP). 松井 良輔 (MATSUI, Ryosuke) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山2丁目1 3-1 北園寮B-3 9 Shiga (JP). 橋本 幸吉 (HASHIMOTO, Koukichi) [JP/JP]; 〒520-0226 滋賀県 大津市 陽明町1 5 番1 1号 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00197
- (22) 国際出願日: 2003年1月14日 (14.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-61936 2002年3月7日 (07.03.2002) JP  
特願2002-172720 2002年6月13日 (13.06.2002) JP
- (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山1丁目1 番1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都 中央区 日本橋室町2丁目2 番1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 田中 裕之 (TANAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山2丁目1 3-1 北園寮B-3 9 Shiga (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER FILM AND GAS-BARRIER POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: ポリエステルフィルムおよびガスバリア性ポリエステルフィルム

(57) Abstract: A polyester film which has impact resistance and flexing pinhole resistance and comes to have excellent gas-barrier properties upon metal or metal oxide deposition thereon, while retaining the low hygroscopicity, dimensional stability, flatness, and transparency which are characteristics of polyester films. The polyester film is made of a mixture comprising 70 to 97 wt.% polyester A comprising ethylene terephthalate as the main repeating units and 3 to 30 wt.% polyester B comprising butylene terephthalate as the main repeating units, and has a melting point of 245 to 270°C. Alternatively, it comprises a polyester resin comprising 90 to 60 wt.% ethylene terephthalate units, 10 to 40 wt.% butylene terephthalate units, and 0.1 to 5 wt.% polyoxyalkylene glycol units. This polyester film is suitable for use in applications such as food packaging.

(57) 要約: ポリエステルフィルムの特長である、低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性さらには金属や金属酸化物を蒸着した際に優れたガスバリア性を有するポリエステルフィルムを得るために、エチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルA 70~97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルB 3~30重量%を混合してなる、融点が245~270°Cのポリエステルフィルムとするか、または90~60重量%のエチレンテレフタレート成分と、10~40重量%のブチレンテレフタレート成分および、ポリオキシアルキレングリコール成分を0.1~5重量%含有するポリエステル樹脂からなるポリエステルフィルムとする。このポリエステルフィルムは食品包装用途などに好ましく使用することができる。

WO 03/074611 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明 細 書

## ポリエステルフィルムおよびガスバリア性ポリエステルフィルム

## 5 技術分野

本発明は、ポリエステルフィルムに関するものである。さらに詳しくは、機械特性、耐ピンホール性、寸法安定性、耐衝撃性、柔軟性に優れ、さらには金属または金属酸化物を蒸着することで優れたガスバリア性を有する包装用ポリエステルフィルムに関するものである。

## 背景技術

ポリエステルフィルムの代表例であるポリエチレンテレフタレート二軸延伸フィルムは、良好な機械強度、熱的特性、湿度特性、その他多くの優れた特性から、工業材料、磁気記録材料、光学材料、情報材料、包装材料など広い分野において使用されている。

しかしながら、耐衝撃性、耐ピンホール性が特に重要となる包装材料用途では脂肪族ポリアミド二軸延伸フィルムが多く使用され、ポリエチレンテレフタレートフィルムはその強靱さの裏返しである硬さ故に主な構成材として使用されることが少ない。例えば、包装材料の中でも特にガスバリア性、防湿性などが要求される用途においては、耐衝撃性やゲルボテストに代表される耐屈曲ピンホール性、さらにはそれらの低温での優れた特性が要求され、ポリアミド二軸延伸フィルムが多く使用されている。

しかしながら、脂肪族ポリアミドは吸湿性が高く、湿度寸法安定性の劣化や平面性の劣化などのポリマー固有の本質的な問題があり、ガスバリア性を高めるための金属化合物の蒸着が困難であったり、吸湿により印刷やラミネート層との接着力が低下するという問題がある。

それに対して、ポリエステルは吸湿性に乏しく、ポリアミドのような問題は生

じないが、先に述べたように包装材料に要求される耐衝撃性、耐ピンホール性に劣るという課題があった。

これらの問題点に対し、従来、ポリエステル耐衝撃性、耐ピンホール性を向上させる試みとして、例えば、特開平6-79776号公報には、特定のヤング率を有する柔軟性ポリエステルフィルムが開示されており、また特開平7-330926号公報には、特定分子量のポリテトラメチレングリコールを特定の割合でポリエステルに混合し、特定の粒子を特定量添加するポリエステルフィルムが開示されている。さらには、特開2001-11213号公報には特定量のポリテトラメチレングリコールを含有する変性ポリブチレンテレフタレートにポリエチレンテレフタレートを添加する柔軟性ポリエステルフィルムが開示されている。しかしながら、これらの手法ではフィルムの機械特性や透明性が悪化したり、酸化アルミニウムや酸化ケイ素などを用いた透明蒸着性が悪いなどの問題があり、さらには、最も重要な耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性が不十分であるという問題があった。

本発明の目的は上記した問題点を解消することにより、ポリエステルフィルムの特長である、低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、ポリアミド二軸延伸フィルムの有する耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性さらには金属または金属酸化物の蒸着を行った場合に優れたガスバリア性を有するポリエステルフィルムを提供することにある。

#### 発明の開示

上記課題を解決するため本発明のポリエステルフィルムは、次の構成を有する。すなわち、エチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルA 70～97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルB 3～30重量%を混合してなる、融点が245～270℃のポリエステルフィルム、もしくは、エチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分を含有するポリエステル樹脂からなるポリエステルフィルムであって、エチレンテレフタレート成分の含有量がエ

チレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の60～90重量%であり、ブチレンテレフタレート成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の10～40重量%であり、

5 ポリオキシアルキレングリコール成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の0.1～5重量%であることを特徴とするポリエステルフィルムである。

#### 発明を実施するための最良の形態

10

本発明のポリエステルフィルムは、第1の形態としてはエチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルA70～97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルB3～30重量%を混合して得られる。上記ポリエステルには、ジオール成分としてトリメチレングリコール、

15 ヘキサメチレングリコールなどの直鎖アルキレングリコールやジエチレングリコールやポリエチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールなどのエーテル結合を有するジオールや、ジカルボン酸としてイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等から選ばれる芳香族ジカルボン酸、セバチン酸、ダイマー酸などの長鎖

20 有するジカルボン酸などの共重合成分を本発明の目的を阻害しない範囲で用いても良いが、エチレングリコール、ヘキサメチレングリコールおよびテレフタル酸以外の共重合成分の含有量は15モル%以下、さらには5モル%以下であることが好ましい。共重合成分がかかる好ましい範囲であると、融点が245℃より

25 小さくなりやすく、耐熱性に優れたフィルムとなる。この場合のポリエステルフィルム中のエチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルAの添加量は70～97重量%、好ましくは75～90重量%、ブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルBの添加量は3～30重量%、好ましくは5～10重量%である。エチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルAの添加量が97重量%を超えるか、ブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルBの添加量が3重量%より小さいと耐ピン

ホール性を向上できないだけでなく、蒸着後に十分なガスバリア性が得られない。  
また、エチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルAの添加  
量が70重量%より少ないか、ブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とす  
るポリエステルBの添加量が30重量%より大きいと耐熱性、弾性率や強度の劣  
5 ったフィルムとなってしまう。本形態のポリエステルフィルムは、融点を245  
~270℃、好ましくは249~257℃とするものである。融点が245℃よ  
り低いと、良好なガスバリア性を得ることが困難となり、また、ガスバリア性が  
良好なフィルムが得られた場合でも、張力下でのクリープ特性が悪かったり、長  
手方向の弾性率が小さくなるため、蒸着後の工程張力により蒸着層にクラックが  
10 入りやすくなり、ガスバリア性が低下してしまう。また、本発明の構成のポリエ  
ステルでは一般に融点を270℃以上とすることは困難である。

本発明のポリエステルフィルムに用いるエチレンテレフタレートを主な繰返し  
し単位とするポリエステルAの固有粘度は、力学強度、寸法安定性、耐屈曲ピン  
ホール性の面から0.55~0.75、特に好ましくは0.58~0.66であ  
15 ることが好ましい。ポリエステルAの固有粘度が0.55未満の場合、力学強度  
の小さなフィルムとなってしまうばかりでなく、耐衝撃性に劣るフィルムとなっ  
てしまう。また、二軸延伸時に破れが発生してしまうなどの問題が生じる。

本発明のポリエステルフィルムに用いるブチレンテレフタレートを主な繰返し  
し単位とするポリエステルBの固有粘度は0.80~1.35、特に好ましくは  
20 0.95~1.25であることが好ましい。ポリエステルBの固有粘度が0.9  
0より小さいと熔融時の粘度がポリエステルAよりも小さくなりすぎるため、均  
一な混合状態のフィルムを得ることが困難となり、また、好ましい引き裂き伝播  
抵抗の二軸延伸フィルムを得ることが出来なくなるばかりでなく、耐屈曲ピンホ  
ールの劣ったフィルムになりやすい。また、ポリエステルBの固有粘度が1.3  
25 5より大きな場合、逆に熔融時の粘度がポリエステルAよりも大きくなりすぎる  
ため、均一な混合状態のフィルムを得ることが困難となり、耐屈曲ピンホール特  
性に劣るフィルムとなりやすくなる。

また、第2の形態としては、エチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタ  
レート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分を含有するポリエステル

樹脂からなるポリエステルフィルムであって、エチレンテレフタレート成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の60～90重量%であり、ブチレンテレフタレート成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の10～40重量%であり、ポリオキシアルキレングリコール成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の0.1～5重量%であることを特徴とするポリエステルフィルムとすることであるが、この場合、ポリエステル樹脂のポリオキシアルキレングリコール以外の成分は、90～60重量%のエチレンテレフタレート成分と10～40重量%のブチレンテレフタレート成分からなることが必要である。エチレンテレフタレート成分とブチレンテレフタレート成分がこの範囲外である場合には生産性、柔軟性、耐熱性、寸法安定性、蒸着後のガスバリア性に問題がある。

フィルムの取り扱い性、製膜性、ガスバリア性の観点からはブチレンテレフタレート成分が10～30重量%であるとより好ましく、透明性、ガスバリア性、寸法安定性の観点からは10～25重量%であるとよりいっそう好ましい。エチレンテレフタレート成分とブチレンテレフタレート成分の混合の方法は、重合段階でグリコール成分としてエチレングリコールと1,4-ブタンジオールの共存下でテレフタル酸とエステル化もしくはエステル交換反応により重縮合して共重合ポリエステルとする方法、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートを別々に重合、ペレット化し、製膜時に所定の混合比となるようにブレンド、乾燥し、溶融押出を行うことで混合する方法などが挙げられるが、後者の別々に重合したポリエステルを混合する方法が好ましく用いられる。この場合、上記と同様にエチレンテレフタレートの固有粘度は0.55～0.75、特に好ましくは0.58～0.66、ブチレンテレフタレートの固有粘度は0.80～1.35、特に好ましくは0.95～1.25であることが好ましい。

また、溶融押出の際にエステル交換反応を抑制するために、ポリエステル樹脂中の重合触媒を失活させる目的で、固体もしくは液体のリン化合物を添加しても良い。

また、本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステル樹脂はエチレン  
テレフタレート成分およびブチレンテレフタレート成分以外の成分を共重合して  
も良く、成形性を付与するためにイソフタル酸やダイマー酸、1, 3-ドデカジ  
オン酸などが好ましい共重合成分として使用できる。勿論、ポリエステル樹脂に  
5 ポリオキシアлкレングリコール成分を予め共重合しておいて製膜する、もしくは  
は別途ポリエーテルエステルとして準備し、ポリエステル樹脂とブレンドして使  
用しても良い。

本発明のポリエステルフィルムに用いられるポリエステル樹脂は、ポリオキシ  
アルキレングリコール成分を0.1～5重量%含有することが必要である。ポリ  
10 オキシアлкレングリコール成分を含有しない場合、包装用途で特に重要となる  
耐衝撃性、耐ピンホール性が向上しない。またポリオキシアлкレングリコール  
を5重量%を越える量含有すると、フィルムの透明性、ヘイズが悪化する。さら  
に、ポリオキシアлкレングリコールの含有量はフィルムの透明性、ヘイズの観  
点からは0.1～3重量%であるとより好ましく、0.1～1重量%であると特  
15 に好ましい。

ここで、ポリオキシアлкレングリコールとしてはポリエチレングリコール、  
ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチ  
レングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコー  
ル、ポリオクタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、ポリ1-メ  
20 チルジメチレングリコール、ポリ2-メチルトリメチレングリコールなどが挙げ  
られる。この中でも、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、  
ポリテトラメチレングリコールが好ましい。耐ピンホール性の観点からはポリテ  
トラメチレングリコールが特に好ましい。さらに、ポリオキシアлкレングリコー  
ルのポリエステル中の分散性、フィルムのヘイズを低く抑えるという観点から、  
25 ポリオキシアлкレングリコールの分子量が500～4000であることが好ま  
しい、ポリエステルとの重合を考慮すると600～2500であるより好まし  
く、分子量が800～1500であると特に好ましい。

ポリオキシアлкレングリコールのポリエステル中での存在形態としては、ポ  
リオキシアлкレングリコールとテレフタル酸などのジカルボン酸成分からなる



ポリエステルとポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートとのブロック共重合体であるポリエーテルエステルとして存在することが、耐ピンホール性、耐衝撃性が特に向上するので好ましい。特にポリエーテルエステルのガラス転移点が $-120\sim 0^{\circ}\text{C}$ であると耐ピンホール性を良好とする効果が著しく向上するので好ましく、ガラス転移点が $-120\sim -30^{\circ}\text{C}$ であるとより一層好ましい。

エチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分、ポリオキシアルキレングリコール成分の量については、各樹脂の配合量から算出することが出来るが、溶液プロトン核磁気共鳴法 ( $^1\text{H-NMR}$ ) により、各成分のモル比率を算出し、各数値と分子量の積から重量比を計算することによって求めることも出来る。例えば、フィルム  $25\text{ mg}$  を重水素含有ヘキサフルオロイソプロパノール／ヘキサフルオロイソプロパノール (1 : 1) 混合溶媒に溶解し、Bruker社製NMR測定装置DRX500を用い、積算回数32回、繰り返し時間8秒、測定温度 $35^{\circ}\text{C}$ で測定を行うと、添加量から求められる各成分の量と同等の値を得ることが出来ることを確認出来ている。

ポリエステルフィルムは、フィルムを溶融、急冷した後再昇温した際に $150^{\circ}\text{C}\sim 235^{\circ}\text{C}$ の範囲に融点が観察されないことが好ましい。ここで、融点が観察されるかどうかについては、以下の方法で判断することができる。フィルムを $300^{\circ}\text{C}$ 、5分間溶融した後急冷したサンプルを示差走査熱量計 (DSC) を用いて $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した際に、 $150\sim 235^{\circ}\text{C}$ の範囲にポリマーの融解に起因する $2\text{ J/g}$ 以上の吸熱ピークが存在しない場合、この温度範囲に融点が観察されないと判断できる。溶融急冷後再昇温した際に $150^{\circ}\text{C}\sim 235^{\circ}\text{C}$ の範囲に融点が観察される場合、耐熱性、弾性率の劣ったフィルムとなりやすいだけではなく、金属または金属酸化物の蒸着を行った時に2種のポリエステルの相分離構造に起因した蒸着膜の欠点が発生しやすく、良好なガスバリア性を得ることが困難になる。溶融急冷後再昇温した際に $150^{\circ}\text{C}\sim 235^{\circ}\text{C}$ の範囲に融点が観察されないポリエステルフィルムを得るためには、各ポリエステルの共重合成分の種類と量、分子量、添加量を工夫することが有効であるが、特にエチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルAとブチレンテレフタレートを主な

繰り返し単位とするポリエステルBの融点差を小さくするか、融点差が大きな場合はブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBの配合比率を少なくすること、さらにポリオキシアルキレングリコール成分を添加する場合は、ポリオキシアルキレングリコール成分の分子量、配合量を少なくするなど  
5 が有効である。

ポリエステルを重合するに際しては、従来公知の重合触媒、着色防止剤を使用することができ、重合触媒としてはたとえばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などを、  
10 着色防止剤としてはリン化合物などを使用することができるが、特にこれらに限定されるものではない。内容物取出性の観点からはアルカリ金属化合物および／もしくはアルカリ土類金属化合物を重合触媒に用いることが好ましい。

重合触媒の添加に関しては、ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物および／またはチタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、  
15 ゲルマニウム化合物を例にすると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法などを使用することができる。

ここで、ゲルマニウム化合物としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム水和物あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシドなどのゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウムなどのリン酸含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウムなどを使用することができる。なかでも二  
20 酸化ゲルマニウムが好ましく用いられ、非晶質の二酸化ゲルマニウムが特に好ましく用いられる。

また、アンチモン化合物としては特に限定されないが、例えば、三酸化アンチモンなどの酸化物、酢酸アンチモンなどが使用される。

また、チタン化合物としては特に限定されないが、モノブチルチタネートやジ

ブチルチタネートなどやチタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシドなどのチタンテトラアルコキシドが好ましく用いられる。

例えば、ポリエチレンテレフタレートを製造するに際して、重合触媒として二酸化ゲルマニウムを添加する場合には、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分をエステル交換またはエステル化反応させ、次に二酸化ゲルマニウム、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合させ、ゲルマニウム元素含有重合体を得る方法が好ましく用いられる。

本発明のフィルムは取り扱い性、加工性を向上させるために、平均粒子径 0.01 ~ 2  $\mu\text{m}$  の公知の内部粒子や、無機粒子および／または有機粒子を 0.01 ~ 0.5 重量% 含有することが好ましい。内部粒子の析出方法としては公知の技術を用いることができるが、たとえば特開昭 48-61556 号公報、特開昭 51-12860 号公報、特開昭 53-41355 号公報、特開昭 54-90397 号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭 55-20496 号公報、特開昭 59-204617 号公報などの他の粒子を併用することもできる。なお、2  $\mu\text{m}$  を越える平均粒子径を有する粒子を使用すると、得られたフィルムに蒸着を行った際に蒸着層に欠陥が生じることがあるので注意を要する。

また、無機粒子としては、たとえば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、マイカ、カオリン、クレーなど、有機粒子としてはスチレン、シリコーン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。これらの中でも特に無機粒子を好ましく用いることができ、中でも乾式または湿式シリカが好ましく用いられる。また、粒子の添加量はガスバリア性の点で 0.01 ~ 0.1 重量% であるとより好ましい。さら

に好ましくは、0.01～0.05重量%である。粒子の添加量が0.5重量%より多い場合は、蒸着を行った場合に蒸着層にピンホールが発生する場合があります、ガスバリア性が低下する場合があります。

5 本発明のポリエステルフィルムの長手方向の引き裂き伝播抵抗は8 kN/m以上、特に好ましくは10 kN/m以上であることが好ましく、長手方向の引き裂き伝播抵抗が8 kN/mより小さい場合、耐屈曲ピンホール特性の劣ったフィルムになりやすいため好ましくない。また、本発明のポリエステルフィルムの長手方向の引き裂き伝播抵抗の上限は特に限定しないが、一般に本発明の構成のポリ  
10 エステルフィルムでは長手方向の引き裂き伝播抵抗を20 kN/mより大きくすることは困難である。

本発明のポリエステルフィルムの長手方向の弾性率は、3 GPa～7 GPa、さらには3.5 GPa～6.5 GPaであることが好ましい。ポリエステルフィルム  
15 の長手方向の弾性率がかかる好ましい範囲である場合、フィルムの加工工程でかかる張力による変形が起こりにくく、特に蒸着後のフィルム加工時、例えば製袋機内で大きなフィルム長手方向の張力を受けた場合に基材フィルムが変形しても蒸着膜が十分に追従でき、亀裂が入ることはなく、ガスバリア性が低下するといった問題は発生しない。また、フィルム幅方向の弾性率などのフィルム特性にも優れ、異方性を小さく維持できる。

20 本発明のポリエステルフィルムの面配向係数は0.10～0.16であることが好ましく、さらに好ましくは0.15～0.16である。面配向係数がかかる好ましい範囲であると弾性率の低下を抑制でき、一方、ガスバリア性を優れたものとできる。ポリエステルフィルムの面配向係数はフィルム長手方向および幅方向の予熱温度、延伸温度、延伸倍率、弛緩率、延伸後の熱処理温度を工夫することにより目的の範囲とすることができる。また、面配向係数が0.16より大きい場合、耐屈曲ピンホール性が不十分になりやすく、面配向係数が0.10より  
25 小さい場合は、フィルムの弾性率が小さくなりやすく、特にフィルム長手方向の弾性率が小さくなり加工工程や使用時の工程張力によって塑性変形が起こるといった問題が起こりやすくなるため好ましくない。

本発明のポリエステルフィルムの薄膜硬度計を用いて測定した0.2 μm押し

込み時のビッカース硬度は100MPa～500MPa、さらには100MPa～450MPaであることが好ましい。モース硬度の測定には対稜角80°の先端を有するダイヤモンド三角圧子を用いることにより微小な範囲のフィルム表面の硬度を測定することができる。ガスバリア性フィルムの基材のポリエステルフィルムを構成するポリエステルの組成を上記のような特定の組成とし、ビッカース硬度を500MPa以下とすることにより、ポリエステルフィルムの二軸延伸後の熱処理や、蒸着時の熱履歴により、基材表面の微小な範囲で見た表面のうねりや突起が抑制され、蒸着層の欠点が抑制され、基材と蒸着層の接着力が大きくなり高いガスバリア性が得られやすくなるため好ましい。また、本発明のガスバリア性フィルムの基材のような特定の組成のポリエステルからなるポリエステルフィルムでは、モース硬度を100MPa以下とすることは一般に困難である。ビッカース硬度を小さくするためには、ポリエステルフィルム中のブチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルBの構成比率を大きくする方法、延伸温度を高くしたり延伸倍率を小さくすることによりポリエステルフィルムの面配向係数を小さくする方法、延伸後の熱処理温度を低くしてポリエステルフィルムの結晶化度を低くする方法などが挙げられるが、いずれの方法によってもポリエステルフィルムの面配向係数やフィルム長手方向の弾性率が小さくなりやすく、長手方向の弾性率が小さいことが原因で蒸着層割れなどの問題が発生しやすくなるため、モース硬度とフィルム長手方向の弾性率やフィルムの面配向係数を好ましい範囲内とするため原料組成や製膜条件を工夫する必要がある。

本発明のポリエステルフィルムのヘイズは0.1～5%であることが好ましい。滑り性が良好なポリエステルフィルムとするためには一般的に滑剤などの添加が必要となるため、一般にヘイズを0.1%以下にすることは困難である。基材フィルムのヘイズがかかる好ましい範囲である場合、ヘイズの原因となるフィルム内部および表面の不均一性が少ないので蒸着膜の欠陥の原因となりにくく、ガスバリア性が低下することはない。

本発明のポリエステルフィルムの厚さは5～50μmであることが好ましく、さらに好ましくは10～25μmである。フィルムの厚さがかかる好ましい範囲である場合、包装用の袋として用いる時のハンドリング性に優れ、また、基材の

剛性に優れるので蒸着後の工程張力による蒸着層の割れが発生しにくく、蒸着後の工程内で蒸着層を外側にして曲げられるような変形を受けた場合にも、蒸着面側の変形が大きくなりにくいため蒸着層の割れが発生しにくい。

5 本発明のポリエステルフィルムの密度は  $1.36 \sim 1.41 \text{ g/cm}^3$  であることが好ましい。密度がかかる好ましい範囲である場合、弾性率が小さくなりやすく、一方、脆いフィルムとなりやすく、フィルムのビッカース硬度が大きくなりすぎることもないのでガスバリア性に優れたフィルムとできる。

10 本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステルの極限粘度（ $25^\circ\text{C}$  の  $\alpha$ -クロロフェノール中で測定）は、溶融押出性や得られるフィルムの弾性率を好ましい範囲とするために  $0.4 \sim 1.2 \text{ dl/g}$  であることが好ましく、 $0.5 \sim 0.8 \text{ dl/g}$  であるのがより好ましい。

15 本発明のポリエステルフィルムは二軸配向ポリエステルフィルムであることが好ましい。二軸配向ポリエステルフィルムは、後述するように未延伸フィルムを幅方向と長手方向の両方向に延伸して得ることができるが、逐次二軸延伸法で得られたものでも、同時二軸延伸法で得られたものでもよい。

次に、本発明のポリエステルフィルムの製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えばポリエステルの必要に応じて高温減圧下で乾燥した後、公知の溶融押出機に供給、溶融しスリット状のダイからシート状に押出し、ワイヤー状電極もしくはテープ状電極を使用して静電印加する方法、キャストイングド  
20 ラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法などにより冷却固化し未延伸フィルムを得る。かかる未延伸フィルム加熱ロール間の周速差を用いて長手方向に延伸した後、クリップに把持して幅方向に延伸する、あるいは幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸法、クリップに把持してフィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸法などにより延伸  
25 を行う。かかる延伸方法において、採用される延伸倍率としては、それぞれの方向に好ましくは  $2.0 \sim 5.5$  倍、さらに好ましくは  $2.5 \sim 4.0$  倍である。また、延伸速度は  $1000 \sim 200000 \text{ \% / 分}$  であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移点～ガラス転移点より  $40^\circ\text{C}$  高い温度の間の温度範囲が好ましい。また、延伸は各方向に対して複数回行ってもよい。

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中で定長もしくは順次収縮させながら140～230℃の熱処理温度で1～30秒間熱処理を行う。弾性率、面配向係数、ビッカース硬度を好ましい範囲とするためには上述のようにポリエステル組成、フィルム長手方向および幅方向の予熱温度、延伸温度、延伸倍率、弛緩率、延伸後の熱処理温度を工夫する必要がある。

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムは、上記のようにして得られたポリエステルフィルムに、金属アルミニウム、酸化珪素、酸化アルミニウムのいずれかをフィルムの少なくとも片面に蒸着したものである。フィルムに蒸着されるこれらの金属化合物は、単独で用いても良いし、混合して用いても良い。また、蒸着薄膜の作製方法としては、真空蒸着法、EB蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができるが、生産性やコストの点から、真空蒸着法が最も好ましい。また、ポリエステルフィルムと蒸着層との密着性を向上させるために、フィルムの表面をあらかじめコロナ放電処理やアンカーコート剤を塗布するなどの方法により前処理しておくことが望ましい。本発明のポリエステルフィルムを包装袋用として使用する場合には、ヒートシール性を付与するためにポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等のシーラントとよばれる無延伸フィルムと積層して積層体として用いられる。また、要求性能に応じて上記の積層体に他の延伸フィルム、たとえば、ナイロンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム等を積層してもよい。ラミネート方法としては、ドライラミネート法、押出ラミネート法などの方法が用いられる。

本発明のポリエステルフィルムはポリエステルフィルムの特長である、低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、ポリアミド二軸延伸フィルムの有する耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に匹敵する特性を有し、さらには金属または金属酸化物の蒸着を行った時に優れたガスバリア性を有することから食品包装用途などに好ましく使用することができる。

(特性の測定方法および効果の評価方法)

本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

(1) 融点、ガラス転移点および150℃～235℃の範囲での融点の有無

セイコーインスツルメント社製のDSC（示差走査熱量計）RDC220を用いて測定した。試料5mgをDSC装置にセットし、25℃から10℃/分で300℃まで昇温した際のガラス転移点を測定した。また、結晶融解に基づく吸熱ピーク温度から融点を求めた。150℃～235℃の範囲での融点の有無については、300℃、5分間溶融した後急冷したサンプルを示差走査熱量計（DSC）を用いて20℃/分で昇温した際に、150～235℃の範囲にポリマーの融解に起因する2J/g以上の吸熱ピークが存在する場合、この範囲に融点が存在すると判断し、2J/g以上の吸熱ピークが存在しない場合はこの範囲に融点が存在しないと判断した。

## 10 (2) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から下記式から計算される値を用いる。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot C$$

ここで、

$$15 \quad \eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$$

Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量（g/100ml、通常1.2）

Kはハギンス定数（0.343とする）

また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

## (3) ヘイズ（曇度）

20 JIS K 6714-58に準じて、SEP-H-2系濁度計（日本精密光学社製）を用いてヘイズを測定した。

## (4) 耐屈曲ピンホール性

ASTM F-392に準じて、297×210mmの大きさに切り出したフィルムをゲルボテスターを使用し、炭酸ガスを使用して0℃の温度雰囲気にて、  
25 500回の繰り返し屈曲試験を実施した。試験を5回行い、ピンホール個数の平均値を算出した。

## (5) 耐衝撃性

厚さ60μmの無延伸ポリプロピレンシートをドライラミネートしたフィルムを用い、インパルスシーラーを用いて4方をシールして、食塩水250mlの入



った200mm×150mmの袋を作成し、これを0℃に冷却し高さ1.25mから10個落下させ、破袋あるいは水漏れを起こした袋の個数を調べた。

#### (6) ビッカース硬度

日本電気(株)製薄膜硬度計MHA-400を用いて測定した。対稜角80°の先端を有するダイヤモンド三角圧子を用い、押し込み速度10.5nm/minで押し込み深さxにおける荷重W(x)を測定した。深さεにおけるビッカース硬度H(ε)は次式で求めることが出来るため、深さ0.2μmにおけるビッカース硬度を求めた。

$$W(x) = \int_0^x (x - \varepsilon) H(\varepsilon) d\varepsilon$$

#### (7) 面配向係数

偏光子を備えたアタゴ(株)製アッペ屈折率計4Tを用いてフィルム各方向の屈折率を測定し、次式で面配向係数を求めた。光源はハロゲンランプ、浸液はヨウ化メチレン、上部プリズムには屈折率1.740のものをを用いた。

$$\text{面配向係数} = \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z$$

ただし、 $n_x$ ：フィルム長手方向の屈折率、 $n_y$ ：フィルム幅方向の屈折率、 $n_z$ ：フィルム厚み方向の屈折率である。

#### (8) 弾性率

サンプルはフィルム長手方向に長さ200mm、幅10mmの短冊状に切り出して用いた。JIS K 7127に規定された方法に従って、東洋精機製作所(株)製の引張試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。初期引張チャック間距離は100mmとし、引張速度は300mm/分とした。測定はサンプルを変更して20回行い、平均値を用いた。

#### (9) 酸素透過率 (ml/m<sup>2</sup>・day)

JIS K 7129に従って、モダンコントロール社製、OX-TRAN 2/20を用いて、温度20℃、湿度0%RHの条件下で測定した。

#### (10) 水蒸気透過率 (g/m<sup>2</sup>・day)

JIS K 7129に従って、モダンコントロール社製、PERMATRAN-W 3/30を用いて温度40℃、湿度90%RHの条件下で測定した。

(11) 繰り返し摩擦後の酸素透過率 ( $\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ )

フィルムを幅方向 200 mm、長手方向 300 mm にサンプリングし、重さ 20 g のアルミ棒をフィルム上下に幅方向に取り付け、蒸着していない面をロール接触面として、直径 20 mm の SUS 製金属固定ロール上に 90° 巻き付けた状  
5 JIS K 7129 に準じて、モダンコントロール社製、OX-TRAN 2 / 20 を用いて、温度 20 °C、湿度 0 % RH の条件下で測定した。

(12) 熱収縮率 (耐熱性)

JIS C 2318 に規定された方法に従ってフィルム長手方向の熱収縮率を測定した。ただし、オープンの温度と保持時間は 150 °C、30 分とし、それ  
10 ぞれサンプルを変え 20 回の測定結果の平均を用いた。熱収縮率は小さいほど良いが、加工工程等でのハンドリング性のためには 3 % 以下であることが好ましい。

(13) 引き裂き伝播抵抗

軽荷重式引裂試験機 (東洋精機 (株)) を用いて、ASTM-D-1922 に従って測定した。サンプルサイズは 51 × 54 mm で 1 R 3  
15 mm の切れ込みをフィルムの長手方向に入れ、残り 51 mm を引き裂いた時の指示値を読みとった。

## 実施例

以下、本発明を実施例により説明する。

### 20 (ポリエステルAの準備)

実施例には次のポリエステルおよびポリエーテルエステルを使用した。

#### (ポリエステルA-1)

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、エチレングリコール 60 重量部の混合物に、酢酸マグネシウム 0.09 重量部、三酸化アンチモン 0.03 重量部を添加  
25 して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。なお、エチレングリコールとしては、無粒子のエチレングリコールと平均二次粒子径 1.2 μm の凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを混合し、最終のポリエチレンテレフタレートポリマーの状態に凝集シリカを 0.05 重量% 含有する様にした。次いで、該エステル交換反応生成物に、リン酸 85 % 水溶液 0.020 重量部を

添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1 mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、固有粘度0.64、融点255℃のポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルB-1)

- 5      テレフタル酸100重量部、1,4-ブタンジオール110重量部の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.054重量部、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量部を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.066重量部を添加して、1 mmHgの減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度0.80のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。こうして得られたポリエステルチップをさらに常法により固相重合を行い、融点226℃、固有粘度1.20のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルA-2、B-2)

- 15      重合時に添加モノマーを変更する以外はポリエステルA-1、B-1と全く同様にしてイソフタル酸をそれぞれ10モル%含有するポリエチレンテレフタレート(A-2、固有粘度0.67、融点228℃)、およびポリブチレンテレフタレート(B-2、固有粘度1.10、融点208℃)を得た。

(ポリエステルA-3)

- 20      テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部の混合物に、酢酸マグネシウム0.09重量部、三酸化アンチモン0.03重量部を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。次いで、該エステル交換反応生成物に、リン酸85%水溶液0.020重量部を添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1 mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルA-4、A-5)

ポリエステルA-3の重合条件、共重合成分等を変更して、表1に示したポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルA-6)

ポリエステルA-3の重合時に平均二次粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを添加して、凝集粒子を2重量%含有するポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルB-3)

- 5    テレフタル酸100重量部、1,4-ブタンジオール110重量部の混合物を窒素雰囲気下で $140^{\circ}\text{C}$ まで昇温して均一溶液とした後、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.054重量部、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量部を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.066重量部を添加して、減圧下( $<0.5\text{ torr}$ )で重縮合反応を行い、固有粘度0.89のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルB-4)

ポリエステルB-3を常法により固相重合を行い、固有粘度1.25のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

- 15    (PEE-A)

- テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール83重量部、分子量1000のポリエチレングリコール19.1重量部の混合物に、酢酸マグネシウム0.09重量部、三酸化アンチモン0.03重量部を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。次いで、該エステル交換反応生成物に、  
20    リン酸85%水溶液0.020重量部を添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して $1\text{ mmHg}$ の減圧下、 $290^{\circ}\text{C}$ で常法により重縮合反応を行いポリエーテルエステル樹脂を得た。

(PEE-B)

- 25    テレフタル酸100重量部、1,4-ブタンジオール94重量部および数平均分子量約1000のポリテトラメチレングリコール42.6重量部の混合物に、テレフタル酸100重量部に対してチタンテトラブトキシド0.047重量部を添加し、 $190\sim 225^{\circ}\text{C}$ でエステル化反応を行なった。次いで酸化防止剤を0.2重量部添加し、減圧下で常法により重縮合反応を行いポリエーテルエステル樹脂を得た。

(PEE-C、D)

PEE-Bのモノマー成分比等を変更して、表1に示したポリエーテルエステル樹脂を得た。

(PTMG)

5 分子量2500のポリテトラメチレングリコールを使用した。

以上のようにして準備した樹脂の組成を表1に示す。

10

15

20

25

表1

樹脂	酸成分		グリコール成分		ポリオキシアルキレン グリコール			固有粘度	融点 (°C)	ガラス 転移点 (°C)
	種類	モル%	種類	モル%	種類	分子量	重量%			
ポリエステルA-1	DMT	100	EG	100				0.64	255	77
ポリエステルA-2	DMT	90	EG	100				0.67	228	73
	DMI	10								
ポリエステルA-3	DMT	100	EG	100				0.65	255	77
ポリエステルA-4	DMT	100	EG	100				0.74	254	77
ポリエステルA-5	DMT	90	EG	100				0.68	232	74
	DMI	10								
ポリエステルA-6	DMT	100	EG	100				0.65	255	77
ポリエステルB-1	TPA	100	BD	100				1.20	226	
ポリエステルB-2	TPA	90	BD	100				1.10	208	
	IPA	10								
ポリエステルB-3	TPA	100	BD	100				0.89	226	
ポリエステルB-4	TPA	100	BD	100				1.25	226	
PEE-A	DMT	100	EG	100	PEG	1000	10		253	57
PEE-B	TPA	100	BD	100	PTMG	1000	25		216	3
PEE-C	TPA	100	BD	100	PTMG	1500	60		177	-58
PEE-D	TPA	100	BD	100	PTMG	1200	45		195	-35
PTMG					PTMG	2500	100			

酸成分、グリコール成分のモル%は各成分中の共重合モル濃度（ポリオキシアルキレングリコールを考慮に入れていない）

ポリオキシアルキレングリコールの重量%は樹脂中の重量%

表中の略号 DMT：テレフタル酸ジメチル、DMI：イソフタル酸ジメチル、TPA：テレフタル酸、IPA：イソフタル酸、EG：エチレングリコール、BD：1, 4-ブタンジオール、PEG：ポリエチレングリコール、PTMG：ポリテトラメチレングリコール

### 実施例 1

ポリエステルA-1を80重量部、ポリエステルB-1を20重量部混合して用いた。混合したポリエステルチップを真空乾燥した後溶融押出を行い、口金か

ら 20℃に冷却した金属ロール上に静電印加を行いながら吐出させ未延伸フィルムを得た。ついで該未延伸フィルムを 95℃に加熱してロール／ロール間で長手方向に 3.4 倍延伸した。その後テンター式延伸機で幅方向に 110℃で 3.8 倍延伸し、200℃で幅方向に 3%弛緩させながら 10 秒間熱処理を行った後、  
5 100℃の冷却ゾーンを通過させ厚さ 12 μm のポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムについて、融点、150℃～235℃の範囲での融点の有無、長手方向および幅方向弾性率、引き裂き伝播抵抗、ビッカース硬度、面配向係数、ヘイズ、熱収縮率、耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性を測定した。また、ガスバリア性については、このポリエステルフィルムの片面にコロナ放電処理を施した後、真空蒸着法により厚み 5.0 nm のアルミニウム蒸着層を設けたフィルムについて、酸素透過率、水蒸気酸素透過率、繰返し摩擦後の酸素透過率を測定した。測定結果を表 2 および表 3 に示した。このポリエステルフィルムは表 3 に示すとおり優れた特性を有していた。

実施例 2～5, 比較例 1～3

15 用いたポリエステルの種類、混合比、延伸後の熱処理温度、厚みおよび無機蒸着層の種類を表 2 に記載の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。実施例 2～4 のポリエステルフィルムは表 3 に併せて示す通り優れた特性を示すが、比較例 1～3 のフィルムは本発明の要件を満たさないためいずれかの特性が劣るものであった。

表2

	ポリエ テルA (重量部)	ポリエ テルB (重量部)	ガスバリ ア評価の 無機 蒸着層	熱処理 温度 (°C)	厚み ( $\mu$ m)	フィル ム融点 (°C)	150°C ～ 235°C 融点有無	長手方向 ／幅方向 の弾性率 (GPa)	引き裂き 伝播抵抗 (kN/m)	ビッカ ース 硬度 (MPa)
実施例1	A-1 (80)	B-1 (20)	アルミニ ウム	200	12	251	なし	3.6/4.0	16	440
実施例2	A-1 (72)	B-1 (28)	アルミニ ウム	190	12	248	なし	3.2/3.8	12	400
実施例3	A-1 (92)	B-1 (8)	酸化アル ミニウム	210	12	253	なし	4.3/4.5	7	490
実施例4	A-1 (85)	B-2 (15)	酸化珪素	200	15	246	なし	2.8/3.0	10	390
実施例5	A-1 (85)	B-3 (15)	アルミニ ウム	200	15	245	なし	2.9/3.0	9	360
比較例1	A-1 (100)	なし	アルミニ ウム	200	12	255	なし	4.6/4.8	4	530
比較例2	A-1 (65)	B-1 (35)	アルミニ ウム	190	12	245	あり	2.5/3.0	6	350
比較例3	A-2 (80)	B-2 (20)	アルミニ ウム	190	12	223	なし	2.2/2.8	9	340

表3

	面配向 係数	ヘイズ (%)	耐熱性 (熱収縮率 (%))	酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day)	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)	摩擦後の 酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day)	耐屈曲 ピンホ ール性 (個)	耐衝 撃性 (個)
実施例1	0.157	1.8	1.0	0.5	0.6	0.8	3.0	4
実施例2	0.155	1.7	1.5	0.6	0.8	2.0	2.2	3
実施例3	0.162	2.0	0.5	1.0	1.5	3.0	5.6	5
実施例4	0.148	3.0	2.0	0.7	1.2	2.5	4.0	4
実施例5	0.148	3.0	2.5	1.2	1.5	3.5	4.0	4
比較例1	0.165	2.1	0.5	2.5	3.0	5.0	52	10
比較例2	0.156	2.5	3.0	2.5	3.2	10.0	5.0	6
比較例3	0.140	2.0	3.0	2.8	3.4	11.0	7.0	6

以下の実施例6～12、比較例4～8において特に記載のないものは、ポリエステル1のうち3重量部分は上記したポリエステルA-6を使用し、フィルム中に凝集シリカ粒子を0.06重量%添加した。また、ガスバリア性については得



られたポリエステルフィルムの片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にてアルミニウムを蒸着層厚さ30nmに蒸着したフィルムを使用して測定した。

#### 実施例 6

- 5 表4に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂を真空乾燥した後、200ミリ単軸溶融押出機に供給しTダイより23℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で105℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱80℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.3%のリラックスを掛けながら、210℃で4秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12μmのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表5に示す。実施例6のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、
- 15 包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。

#### 比較例 4

- 97.5重量部のポリエステルA-3にポリエステルA-6を2.5重量部添加し、混合したものを180℃で真空乾燥した後、200ミリ単軸溶融押出機に供給しTダイより20℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で110℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱90℃、延伸温度110℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.3%のリラックスを掛けながら、210℃で4秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが
- 20 12μmのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表5に併せて示す。比較例4は、ガスバリア性、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に劣っている。
- 25

#### 実施例 7～10, 比較例 6, 7

表4に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂およびポリエーテルエス

テル樹脂を真空乾燥した後、90ミリ単軸溶融押出機に供給しTダイより25℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で100℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持して

5 ステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱80℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.5%のリラックスを掛けながら、210℃で5秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12 $\mu$ mのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表5に併せて示す。実施例7~10のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、

10 耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。一方、比較例6, 7は、透明性、ガスバリア性、耐屈曲ピンホール性のいずれかが優れている場合でも、少なくとも一つ以上の特性に劣っていることがわかる。

#### 実施例11

15 ポリエステルA-6を混合せずに表4に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂およびポリエーテルエステル樹脂を真空乾燥した後、90ミリ単軸溶融押出機に供給し、また表4に示した混合率（ただしポリエステルA-3の内、2.5重量部はポリエステルA-6）でブレンドしたポリエステル樹脂およびポリエーテルエステル樹脂を真空乾燥した後、40ミリ単軸溶融押出機に供給し、Tダイ（

20 イ上部に設置したフィードブロック内で粒子含有層が表層となるようにA/B/A型の3層複合共押出を行い、23℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加キャストして未延伸シートを得た。該シートをロール上で105℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱8

25 0℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.3%のリラックスを掛けながら、210℃で4秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12 $\mu$ mのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表5に併せて示す。実施例11のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装

用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。

### 実施例 1 2, 比較例 5

表 4 に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂とポリオキシアルキレングリコールを 4 4 ミリベント式二軸溶融押出機に供給し、Tダイより 2 5 °C に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で 1 0 0 °C に予熱後、3. 5 倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱 8 0 °C、延伸温度 1 0 5 °C でフィルム幅方向に 3. 5 倍延伸した。さらに、幅方向に 3. 5 % のリラックスを掛けながら、2 1 0 °C で 5 秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが 1 2 μ m のフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表 5 に併せて示す。実施例 7 のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。一方、比較例 5 は、ガスバリア性、耐衝撃性、耐屈曲ピン

表 4

	ポリエステル A		ポリエステル B		ポリオキシアルキ レングリコールも しくはポリエーテ ルエステル		フィルム中 のポリオキ シアルキレ ングリコー ル濃度 (重量%)	フィルム 中のブチ レンテレ フタレー ト成分濃 度 (重量%)	フィルム 融点 (°C)	150°C ~ 235°C 融点 有無
	種類	混合率 (重量部)	種類	混合率 (重量部)	種類	混合率 (重量部)				
実施例 6	A-3	79	B-4	20	PEE-C	1	0.6	20.4	252	なし
実施例 7	A-3	60	B-4	35	PEE-C	5	3	37	231/251	あり
実施例 8	A-3	32	B-4	38	PEE-A	30	3	38	231/251	あり
実施例 9	A-5	83	B-3	15	PTMG	2	2	15	225	あり
実施例 10	A-4	70	B-4	10	PEE-B	20	5	18	251	なし
実施例 11	A-3	85	B-4	10	PEE-D	5	2.3	13	251	なし
実施例 12	A-4	79.5	B-3	20	PTMG	0.5	0.5	20	250	なし
比較例 4	A-3	100					0	0	255	なし
比較例 5	A-4	90	B-4	6	PTMG	4	4	6	251	なし
比較例 6	A-3	55	B-3	35	PEE-B	10	2.5	42.5	230/251	あり
比較例 7	A-4	80			PEE-C	20	12	8	252	なし

表5

	ヘイズ (%)	耐屈曲 ピンホール性 (個)	耐衝撃性 (個)	ガスバリア性		面取向 係数	長手 方向 弾性率 (GPa)	ビッカ ース 硬度 (MPa)	引き裂き 伝播抵抗 (kN/m)	耐熱性 (熱収縮率) (%)
				酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day)	水蒸気 透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)					
実施例6	3.0	0.4	1	0.2	0.3	0.156	3.5	430	15	1.0
実施例7	5.5	3.0	3	0.2	0.2	0.151	3.1	380	8	2.6
実施例8	3.4	5.8	3	0.3	0.3	0.130	2.7	300	7	2.8
実施例9	4.2	1.0	3	0.4	0.5	0.159	4.0	450	9	1.5
実施例10	11.3	0.4	2	0.3	0.3	0.152	3.3	400	11	2.2
実施例11	4.9	0.6	2	0.3	0.4	0.160	2.6	480	8	1.2
実施例12	3.2	1.2	3	0.4	0.6	0.157	3.6	440	16	1.5
比較例4	2.9	4.8	10	2.4	1.4	0.164	4.5	540	4	0.5
比較例5	6.3	2.5	10	0.7	0.7	0.158	3.9	420	6	1.5
比較例6	30.9	0.8	2	0.3	0.3	0.120	2.4	200	7	2.6
比較例7	4.4	6.6	9	0.9	0.9	0.131	3.0	300	5	2.8

実施例 1 3, 1 4, 比較例 8

実施例 6, 7 および比較例 4 で得たフィルムについて、片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にて酸化アルミニウムを蒸着層厚さ 40 nm に蒸着したフィルムを使用して、水蒸気透過率をモダンコントロール社製水蒸気透過率計 PERMATRAN-W 3/30 を用いて、40℃、90%RH の条件で測定した。結果を表 6 に示す。実施例 1 3, 1 4 では優れたガスバリア性を示すのに対し、比較例 8 ではガスバリア性に劣っていた。

表 6

	透明蒸着ガスバリア性 水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)
実施例 1 3	1. 1
実施例 1 4	1. 3
比較例 8	3. 6

産業上の利用の可能性

本発明のポリエステルフィルムはポリエステルフィルムの特長である、低吸湿

性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、包装材料として要求される耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に優れた特性を有するだけでなく、金属や金属酸化物を蒸着した際に優れたガスバリア性をも併せ持つことから食品包装用途などに好ましく使用することができる。

5

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. エチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルA 70～97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルB 3～30重量%を混合してなる、融点が245～270℃のポリエステルフィルム。  
5
2. 固有粘度が0.55～0.75であるエチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルAと、固有粘度が0.80～1.35のブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBを混合してなる請求項1  
10 に記載のポリエステルフィルム。
3. エチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分を含有するポリエステル樹脂からなるポリエステルフィルムであって、エチレンテレフタレート成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の60～90重量%であり、ブチレンテレフタレート成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の10～40重量%であり、ポリオキシアルキレングリコール成分の含有量がエチレンテレフタレート成分、ブチレンテレフタレート成分およびポリオキシアルキレングリコール成分の合計量の0.1～5重量%であることを特徴とするポリエステルフィルム。  
15  
20
4. ポリエステル樹脂のポリオキシアルキレングリコール成分の含有量が0.1～3重量%であることを特徴とする請求項3に記載のポリエステルフィルム。  
25
5. ポリオキシアルキレングリコールがポリテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項3または4に記載のポリエステルフィルム。

6. ポリオキシアルキレングリコール成分がポリエステルとのブロック共重合体であるポリエーテルエステルの形で添加されていることを特徴とする請求項 3～5 のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
- 5 7. ポリエーテルエステルのガラス転移点が  $-120 \sim 0^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 6 に記載のポリエステルフィルム。
8. 固有粘度が  $0.55 \sim 0.75$  であるエチレンテレフタレートを主な繰返し単位とするポリエステルと、固有粘度が  $0.80 \sim 1.35$  のブチレンテレフタレート
- J フタレートを主な繰返し単位とするポリエステル、およびポリオキシアルキレングリコール成分ブロック共重合ポリエステルとを混合してなる請求項 6 または 7 に記載のポリエステルフィルム。
9. フィルム長手方向の引き裂き伝播抵抗が  $8 \text{ kN/m}$  以上であることを特徴
- 15 とする請求項 1～8 のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
10. フィルム長手方向の弾性率が  $3 \text{ GPa}$  以上  $7 \text{ GPa}$  以下であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
- 20 11. 薄膜硬度計を用いて測定した  $0.2 \mu\text{m}$  押し込み時のビッカース硬度が  $100 \text{ MPa} \sim 500 \text{ MPa}$  であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
12. フィルムを熔融、急冷した後再昇温した際に  $150^{\circ}\text{C} \sim 235^{\circ}\text{C}$  の範囲
- 25 に融点が観察されないことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
13. 面配向係数が  $0.10 \sim 0.16$  であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

14. 厚みが5～50  $\mu\text{m}$ 、ヘイズが0.1～5%であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

5 15. ポリスチレンフィルムが包装用ポリエステルフィルムである請求項1～14のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

16. ポリエステルフィルムが二軸配向ポリエステルフィルムである請求項1～15のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

10

17. 請求項1～16のいずれかに記載のポリエステルの少なくとも片面に、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設けてなるガスバリア性ポリエステルフィルム。

15

20

25



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08L 67/02、B32B 27/36、C08G 63/672、C08J 5/18

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G 63/00- 63/91、C08L 67/00- 67/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-145252 A (帝人株式会社) 1995. 06. 06、第1欄第2-9行、第2欄第32-34 行、第2欄第47-50行、第3欄第15-21行、第4欄第34 -37行、第5欄第11-15行 (ファミリーなし)	1、2、 13、14、 16 9-12、 15、17
A		
A	JP 11-92638 A (帝人株式会社) 1999. 04. 06、第1欄第2-44行 (ファミリーなし)	3-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 03

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/00197

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/02, B32B27/36, C08G63/672, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-145252 A (Teijin Ltd.), 06 June, 1995 (06.06.95),	1, 2, 13, 14, 16
A	Column 1, lines 2 to 9; column 2, lines 32 to 34, 47 to 50; column 3, lines 15 to 21; column 4, lines 34 to 37; column 5, lines 11 to 15 (Family: none)	9-12, 15, 17
A	JP 11-92638 A (Teijin Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Column 1, lines 2 to 44 (Family: none)	3-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 February, 2003 (18.02.03)Date of mailing of the international search report  
04 March, 2003 (04.03.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**